

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年12月16日 (16.12.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/108986 A1

(51)国際特許分類7: C23C 18/18, 18/20, 18/16 [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/004674

(72)発明者; および

(22)国際出願日: 2004年3月31日 (31.03.2004)

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 伊森徹 (IMORI, Toru) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉛マテリアルズ 磐原工場内 Ibaraki (JP). 関口淳之輔 (SEKIGUCHI, Junnosuke) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉛マテリアルズ 磐原工場内 Ibaraki (JP). 矢部淳司 (YABE, Atsushi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉛マテリアルズ 磐原工場内 Ibaraki (JP). 藤平善久 (FUJIHIRA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒5690036 大阪府高槻市辻子3丁目2-1 日鉛メタルプレーティング株式会社内 Osaka (JP).

(25)国際出願の言語: 日本語

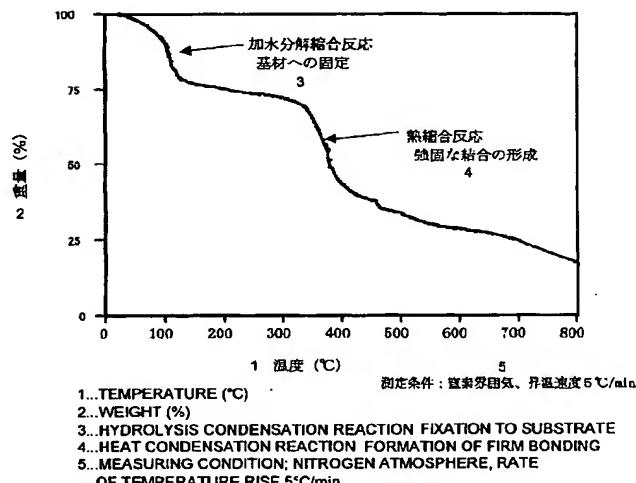
(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-163105 2003年6月9日 (09.06.2003) JP(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉛マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)

(続葉有)

(54)Title: METHOD FOR ELECTROLESS PLATING AND METAL-PLATED ARTICLE

(54)発明の名称: 無電解めっき方法及び金属めっき物



WO 2004/108986 A1

(57) Abstract: A method for metal plating, characterized in that it comprises subjecting an article to be plated to a surface treatment with a silane coupling agent having, in a molecule thereof, a functional group exhibiting the capability of capturing a metal, treating the resultant article at a high temperature of 150°C or higher, and subjecting the article to a surface treatment with a solution containing a noble metal compound, to thereby carry out an electroless plating; and a method for metal plating, characterized in that it comprises subjecting an article to be plated to a surface treatment with a fluid obtained by mixing or reacting a silane coupling agent having, in a molecule thereof, a functional group exhibiting the capability of capturing a metal with a noble metal compound, and treating the resultant article at a high temperature of 150°C or higher, to thereby carry out an electroless plating. The above methods allow the metal plating with good adhesion to an article being difficult to carry out a metal plating.

(57)要約: 難めっき材へ密着力よく金属めっきする方法を提供することを目的とする。本発明は、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めっき材を表面処理し、150°C以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理をし、無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法である。又は、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属

(続葉有)



- (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 4 丁目 13 番 5 号赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

1AP20Rec'd PCTMTO 14 APR 2006

明細書

無電解めっき方法及び金属めっき物

5 技術分野

本発明は、無電解めっき皮膜の密着性を発現しにくい難めっき材への無電解めっきの方法に関する。

背景技術

10 電気・電子部品を実装するに際し、対象物に金属めっきをする技術は重要であり、これまで開発が行われてきた。このうち、半導体ウェハーに代表される、導電性の低い鏡面物等の難めっき材へ金属をめっきすることは技術的に難しく、様々な方法が工夫されている。このような方法には、前処理としてめっきの対象物にシランカップリング剤を用いる、すなわち対象物と金属皮膜の間にシランカ
15 ッピング剤を介在させる方法がある。

従来の、めっき対象物と金属皮膜の間にシランカップリング剤を介在させ密着性が良好なめっき皮膜を得る方法として、特開平7-102380号公報が挙げられる。しかし、この文献記載の処理方法は、シランカップリング剤をウレタン系樹脂と共に使用するものであり、シランカップリング剤は被めっき材であるガ
20 ラス繊維とウレタン系樹脂との両者に強く結合し、こうしてガラス繊維に結合したウレタン系樹脂が無電解めっきの金属皮膜と密着性を向上させるというものである。また、特開平7-102380号公報には、被めっき物をウレタン系樹脂と共にシランカップリング剤で処理し、乾燥後、120°Cで5分間熱処理することが記載されているが、この熱処理は、被めっき材表面へのシランカップリング
25 効の結合及びウレタン系樹脂とシランカップリング剤の結合反応を確実に行うためである。

また、特開平8-39728号公報には、シランカップリング剤を用いためっき対象物の表面処理の後、乾燥温度が150°Cを越える場合、シランカップリング剤の溶液の溶媒とともにシランカップリング剤も蒸発するため、シランカップ

リング剤層の厚さがばらつくことが述べられている。これまで通常、シランカップリング剤を塗布した後、シランカップリング剤を被めっき材へ固着させるための乾燥温度は150°C以下で実施されていた。

その他に、これまでシランカップリング剤を用いた技術として、特定のシランカッピング剤と貴金属化合物を組み合わせた前処理剤を使用する方法（国際公開 01/49898号パンフレット参照）、特定のシランカップリング剤及び還元剤を加えた前処理剤で順にめっき対象物を処理する方法（国際公開 01/81652号パンフレット参照）、アルカリ金属塩を含有する溶液及び特定のシランカップリング剤で順にめっき対象物を処理する方法（特開2002-226972号公報参照）、特定のシランカップリング剤及び貴金属化合物を特定の割合で含有する前処理液（特開2003-13241号公報参照）、が提案されている。これらの従来技術には難めっき材に金属のめっきを施すために有効なものもあるが、いずれもシランカップリング剤をめっき対象物に適用した後、溶剤を乾燥するために60～120°C程度にするのみであり、特に加熱処理を検討してはいない。

15 特許文献1 特開平7-102380号公報

特許文献2 特開平8-39728号公報

特許文献3 国際公開第01/49898号パンフレット

特許文献4 国際公開第01/81652号パンフレット

特許文献5 特開2002-226972号公報

20 特許文献6 特開2003-13241号公報

発明の開示

本発明では、導電性の低い材料や、鏡面物、粉体、樹脂布等、難めっき材へさらに密着力良く金属めっきするための方法を提供することを目的とする。

25 本発明者らは、特に表面処理に及ぼす温度の影響に注目した研究の結果、以下の本発明に至った。

すなわち、本発明の第1の態様は、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めっき材を表面処理し、該被めっき材を150°C以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理し、無電解めっきする

ことを特徴とする金属めっき方法である。

また、本発明の第2の態様は、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で被めっき材を表面処理し、該被めっき材を150°C以上の高温で熱処理し、無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法である。
5

本発明者らは、めっき対象物と金属皮膜に介在させたシランカップリング剤の加熱による構造変化に特に着目した。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明に用いるシランカップリング剤の熱重量損失データである。具体的には、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤である、イミダゾールとマークリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤の熱重量損失(TGA)のデータを示す。得られたデータから、シランカップリング剤が熱分解に基づいて構造変化を生じていることが分かる。検討の結果、シランカップリング剤塗布後に150°C以上で熱処理することが、カップリング剤を介在させた場合の無電解めっき皮膜の密着力向上に大きな効果があることを見出した。このとき、シランカップリング剤がいわゆる熱分解現象を起こし、ガラス化するために、強固な密着力が発現したと考えられる。
15

20

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法では、最適な熱処理温度は、カップリング剤の種類によるが、通常150°C以上必要である。特に、本発明に用いるシランカップリング剤として好ましい、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤の場合には、図1に示すように150°C以上になると熱分解による構造変化が始まり、特に250°C以上で大きな構造変化が生じる。そのため本発明では、200°C以上、特に250°C以上で熱処理をすることが望ましい。
25

熱処理を実施する雰囲気は窒素等の不活性ガス雰囲気が望ましいが、被めっき

材の耐熱性が高い場合には、酸素雰囲気でも構わない。但しその際は、温度については200°C以上であって被めっき物の熱による損傷がない温度にする必要がある。加熱処理を施す時間は、3~60分が望ましい。

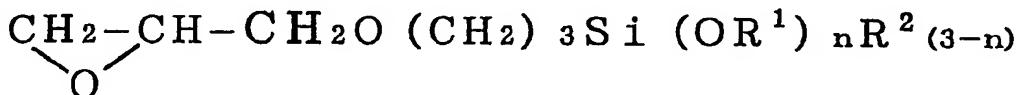
次に、本発明に用いる一分子中に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤について説明する。

本発明に有用な金属捕捉能を持つ官能基としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシリ基、アゾール基、水酸基、メルカプト基等が挙げられる。これらの中でもアゾール基が特に好ましい。

アゾール基としては、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、セレンゾール基、ピラゾール基、イソオキサゾール基、イソチアゾール基、トリアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基、オキサトリアゾール基、チアトリアゾール基、ベンダゾール基、インダゾール基、ベンズイミダゾール基、ベンゾトリアゾール基等が挙げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。

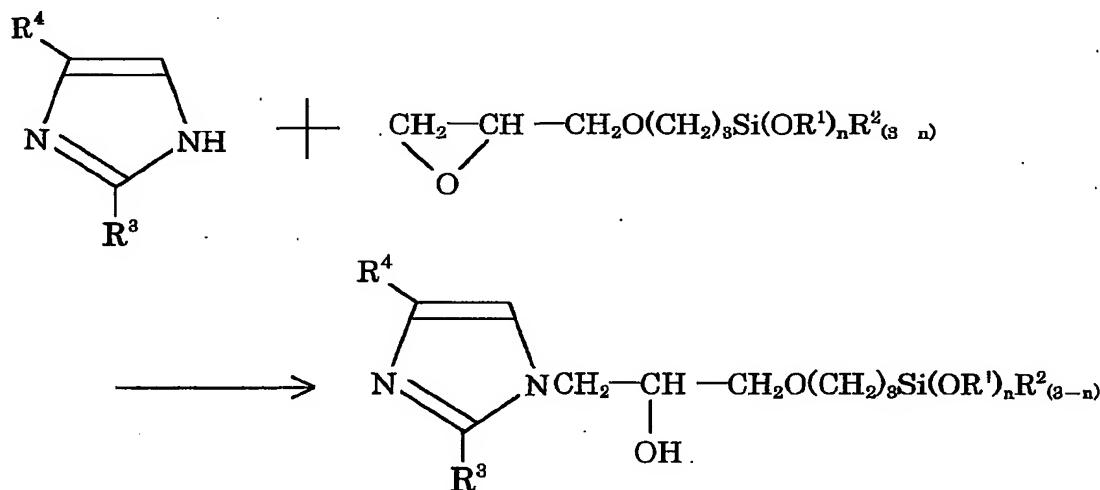
本発明で用いるシランカップリング剤は、上記の金属捕捉能を有する官能基の他に $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基等を意味し、被めっき物への固定が可能な官能基であればよい。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっていてもよい。好ましいものとしては、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤を例示することができる。

このようなアゾール系化合物と反応させるエポキシシラン系化合物（エポキシ基含有シラン化合物）としては、下記式で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。式中、 R^1 、 R^2 は水素又は炭素数が1~3のアルキル基、nは0~3を表す。



アゾール系化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平6-256358号公報に説示されている条件で行うことができる。例えば、80～200°Cでアゾール系化合物1モルに対して0.1～10モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分～2時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

本発明で使用するのに特に好ましいシランカップリング剤は、イミダゾール化合物とエポキシシラン系化合物の反応生成物である。この二者の反応は、次のようになる。下記式中、R¹及びR²は水素又は炭素数1～3のアルキル基、R³は水素又は炭素数1～20のアルキル基、R⁴はビニル基又は炭素数1～5のアルキル基、nは0～3を表す。



本発明に使用するシランカップリング剤のその他の例として、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシラン等が挙げられる。

貴金属化合物としては、無電解めっき液からめっき物表面に銅やニッケル等を析出させる際の触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金等の塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩等のアンミニ錯体等が挙げられるが、特に

塩化パラジウム又は硝酸銀が好ましい。貴金属化合物は、溶液特に水溶液として用いることが好ましく、溶液中の濃度は10～300mg/Lが好ましい。水以外に用いることのできる溶媒は、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどを例示することができる。

本発明の第1の態様では、上記のシランカップリング剤でまず被めっき物を表面処理する。このときの溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどを例示することができる。その後、めっき対象物を150℃以上の高温で熱処理する。この熱処理工程によって、上述したように、最終的にシランカップリング剤を介した金属皮膜と被めっき材との強い密着性が実現される。熱処理工程の後、貴金属化合物を含む溶液で被めっき物をさらに表面処理し、その後に無電解めっきによって金属皮膜を形成する。

一方、本発明の第2の態様では、前処理剤として、予め上記のシランカップリング剤と貴金属化合物を含む溶液を混合若しくは反応させた液を用意し、この液を用いて被めっき材を表面処理する。その後、150℃以上の高温で熱処理し、この工程によって同様に最終的な金属皮膜と被めっき材との強い密着性が実現できる。熱処理工程の後に、被めっき材の無電解めっきを行う。

上記のシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液には、第1の態様の場合と同様に、以下の適当な溶媒を用いることができる。溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等やこれらを混合した溶液を使用できる。

第1及び第2の態様において、表面処理をする際のシランカップリング剤の濃度は、0.001～10重量%が好ましい。0.001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果を得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

布状や板状の下地に対して表面処理を行う場合は、浸漬処理や刷毛塗り等の手

法を用い、その後に溶媒を揮発させる方法が一般的である。しかし、これに限定されるものではなく、表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。粉体に対しては、浸漬処理後に溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法がある。この他には、
5 このシランカップリング剤の均一な成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後に溶媒を瀘過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能である。これらの場合、乾燥後あるいは乾燥に引き続き、前記熱処理が行われる。

めっき前処理を行う前に、被めっき材の洗浄を行ってもよい。特に密着性を要求される場合は従来のクロム酸等によるエッチング処理を用いてもよい。
10

本発明の金属めっき方法では、上記の表面処理及び加熱処理の後に、無電解めっきを行う。この段階で被めっき材に銅、ニッケル、コバルト、スズ、金等の金属をめっきすることができる。驚くことに、シランカップリング剤に貴金属を捕捉した後、150°C以上で熱処理することにより、還元工程を入れることなく無
15 電解めっきすることが可能となる。もちろん、熱処理後、還元剤としてジメチルアミンボラン、次亜リン酸ナトリウム溶液等で処理することが有効な場合もある。また、無電解めっきを行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。

20 被めっき材としては、シリコンやインジウムーリン、ガリウム砒素等の半導体ウェハー、ガラス、ポリアラミド、ポリイミドや液晶ポリマー等の樹脂、アルミニナ等のセラミックス等難めっき材と呼ばれているものが列挙できる。もちろん、耐熱性さえあればそのような素材に対して本発明の方法を適用し、好適に無電解めっきすることが可能である。

25

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。実施例及び比較例では、以下に示す方法で、無電解めっきを行った。めっき膜厚は、めっき物をへき開し、断面をSEM観察に

より測定した。

(実施例 1)

- イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.1重量%含んだ水溶液に、室温でパラジウム濃度90mg/Lになるように塩化パラジウムを添加して、めっき前処理剤を調製した。この液に、膜厚15nmのTaNをスパッタしたシリコンウェハーを60°Cで10分間浸漬し流水で水洗後、大気雰囲気中290°Cで20分間加熱処理をした。室温まで冷却した後、10%硫酸水溶液に浸漬し、水洗後、無電解銅めっき液を用いて60°Cで15分間めっきを行った。
- 結果を観察したところ、銅はシリコンウェハー全面にめっきされた。銅めっきの膜厚は100nmであった。また、テープ剥離テストにより、銅皮膜の密着性をテストした結果、テープに銅の剥がれは観察されず、密着性は良好であった。テープ剥離テストは、粘着テープ（ニチバン製セロテープ（登録商標）CT-18）を空気を巻き込まないようにめっき面に貼り、さらに消しゴムで5回テープの上をなぞった後、一気にテープをはがし、どれだけめっきが剥離するかを観察することにより、実施した。

(実施例 2)

- イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.02重量%含んだメタノール溶液を用意した。この溶液に、膜厚15nmのTaNをスパッタしたシリコンウェハーを室温で10分間浸漬後、窒素雰囲気中350°Cで30分間加熱処理を行った。その後、シリコンウェハーを室温まで冷却した後、パラジウム濃度150mg/Lの塩化パラジウム水溶液に60°Cで10分間さらに浸漬した。このシリコンウェハーを流水で水洗後、無電解銅めっき液を用いて60°Cで15分間めっきを行った。

結果を観察したところ、銅はシリコンウェハー全面にめっきされた。銅めっきの膜厚は100nmであった。また、実施例1と同様のテープ剥離テストにより銅皮膜の密着性をテストした結果、密着性は良好であった。

(実施例 3)

イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.1重量%含んだ水溶液に、室温でパラジウム濃度15mg/Lになるように塩化パラジウムを添加して、めっき前処理剤を調製した。この液にアラミド樹脂繊維を60°Cで10分間浸漬し、流水で水洗後、窒素雰囲気中150°Cで20分間加熱処理した。この樹脂繊維を室温まで冷却した後、10%硫酸水溶液に浸漬し、水洗後、無電解銅めっき液を用いて60°Cで15分間めっきを行った。

結果を観察したところ、銅は全面にめっきされた。めっき物のCu含有率は15.1%であった。Cu含有率は、めっき前後の重量変化により計測した。また、実施例1と同様のテープ剥離テストにより銅皮膜の密着性をテストした結果、テープに銅の剥がれは観察されず、密着性は良好であった。

(実施例4)

イミダゾールと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.1重量%含んだ水溶液に、室温でパラジウム濃度100mg/Lになるように塩化パラジウムを添加して、めっき前処理剤を調製した。この液にアラミド樹脂繊維を60°Cで10分間浸漬し、流水で水洗後、窒素雰囲気中200°Cで1時間加熱処理した。このアラミド樹脂繊維を室温まで冷却した後、無電解銅めっき液を用いて60°Cで15分間めっきを行った。結果を観察したところ、銅は全面にめっきされた。めっき物のCu含有率を実施例3と同様に求めたところ、14.8%であった。また、実施例1と同様のテープ剥離テストにより銅皮膜の密着性をテストした結果、テープに銅の剥がれは観察されず、密着性は良好であった。

(比較例1)

加熱処理を130°C 20分間で行った以外は実施例1と同様にして、膜厚15nmのTaNをスパッタしたシリコンウェハーに一連の処理を行った。その結果、銅は全面にめっきされ、得られた銅皮膜の膜厚は100nmであった。しかし、実施例1と同様のテープ剥離テストにより密着性を評価した結果は不良で、強く水洗するとめっきが剥離した。

(比較例2)

イミダゾールと γ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.1重量%含んだ水溶液に、室温でパラジウム濃度15mg/Lになるように塩化パラジウムを添加して、めっき前処理剤を調製した。この液にアラミド樹脂繊維を60°Cで10分間浸漬し、水洗後、
5 無電解銅めっき液を用いて60°Cで15分間めっきを行った。

結果を観察したところ、銅は全面にめっきされた。めっき物のCu含有率を実施例3と同様に求めたところ14.4%であった。実施例1と同様のテープ剥離テストにより、銅皮膜の密着性をテストした結果、不良で、テープに銅が付着した。

10

産業上の利用の可能性

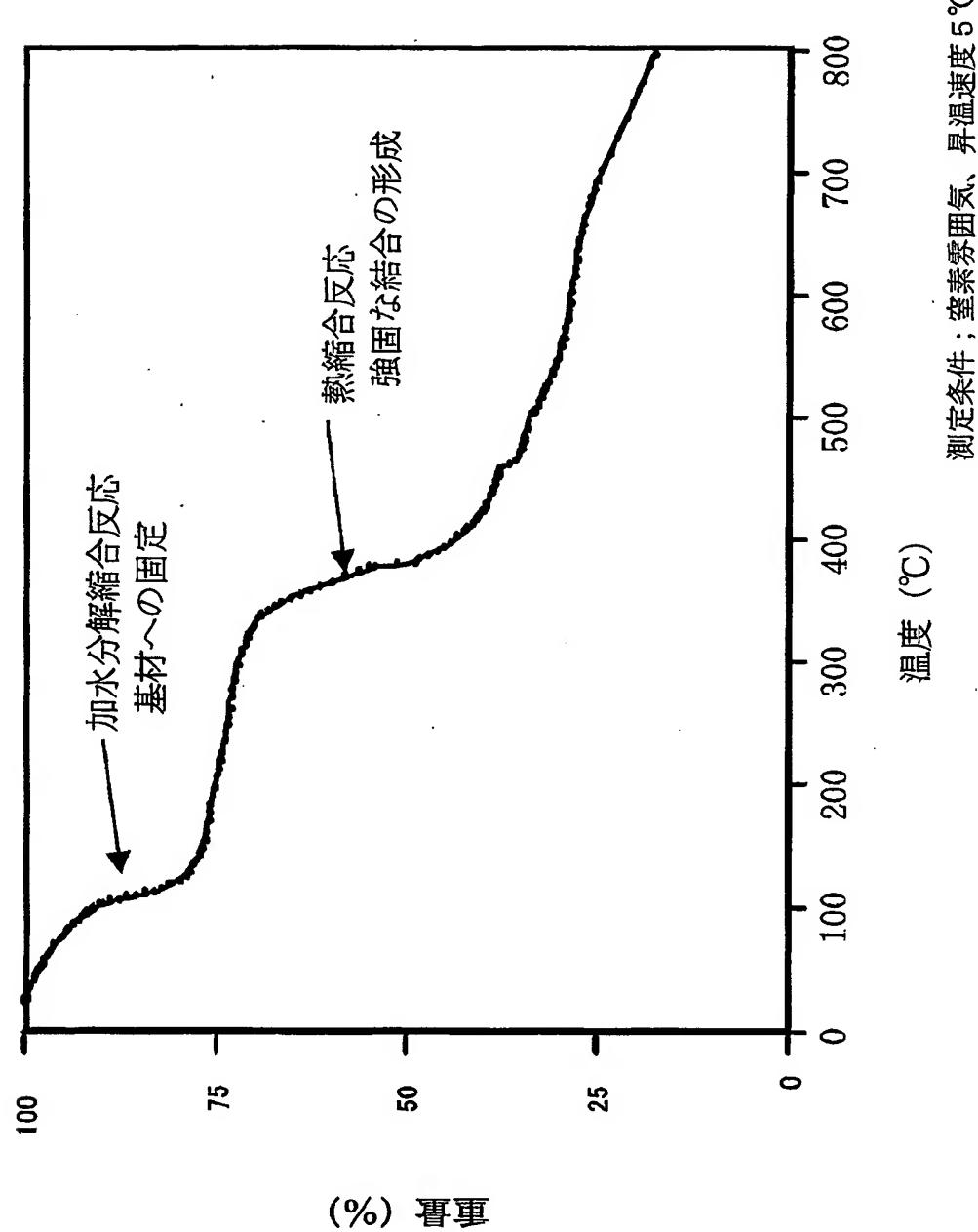
本発明の方法を用いれば、従来、被めっき剤と金属皮膜の密着力が不足しているいわゆる難めっき素材へ、密着力良く金属めっきをすることが可能となる。

請求の範囲

1. 一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めつき材を表面処理し、該被めつき材を150°C以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理し、無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法。
2. 一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合もしくは反応させた液で被めつき材を表面処理し、該被めつき材を150°C以上の高温で熱処理し、無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法。
3. 一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤がアゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属めっき方法。
4. 金属補足能を持つ官能基がイミダゾール基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の金属めっき方法。
5. 貴金属化合物がパラジウム化合物又は銀化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の金属めっき方法。
6. 請求項1～5のいずれか一項に記載の金属めっき方法により金属めっきをしためっき物。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/18, C23C18/20, C23C18/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C18/18, C23C18/20, C23C18/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 5-287543 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Par. Nos. [0036] to [0039] (Family: none)	1, 5, 6 <u>3, 4</u>
X <u>Y</u>	JP 6-29246 A (International Business Machines Corp.), 04 February, 1994 (04.02.94), Par. Nos. [0031] to [0033] (Family: none)	2, 5, 6 <u>3, 4</u>
Y	JP 2003-41374 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Par. Nos. [0007] to [0013] & WO 03/2780 A1	3, 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2004 (18.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2004/004674**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-163743 A (Fuji Electronic Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), (Family: none)	1-6
A	JP 63-227784 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 September, 1988 (22.09.88), (Family: none)	1-6
A	JP 9-263950 A (Canon Inc.), 07 October, 1997 (07.10.97), (Family: none)	1-6
A	JP 61-138254 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 June, 1986 (25.06.86), & US 4751171 A1 & US 4824766 A1 & US 4908299 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C23C18/18, C23C18/20, C23C18/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C23C18/18, C23C18/20, C23C18/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5-287543 A (三菱製紙株式会社) 1993. 11.	1, 5, 6
Y	02, 【0036】-【0039】 (ファミリーなし)	3, 4
X	J P 6-29246 A (インターナショナル・ビジネス・マシー	2, 5, 6
Y	ンズ・コーポレイション) 1994. 02. 04, 【0031】- 【0033】 (ファミリーなし)	3, 4
Y	J P 2003-41374 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 20 03. 02. 13, 【0007】-【0013】 & WO 03/2780 A1	3, 4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18.06.2004	国際調査報告の発送日 06.7.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 瀧口 博史 電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
A	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 J P 2 0 0 0 - 1 6 3 7 4 3 A (富士電機株式会社) 2 0 0 0 . 0 6 . 1 6 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 6 3 - 2 2 7 7 8 4 A (東洋紡績株式会社) 1 9 8 8 . 0 9 . 2 2 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 9 - 2 6 3 9 5 0 A (キヤノン株式会社) 1 9 9 7 . 1 0 . 0 7 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 6 1 - 1 3 8 2 5 4 A (松下電器産業株式会社) 1 9 8 6 . 0 6 . 2 5 . & US 4 7 5 1 1 7 1 A 1 & US 4 8 2 4 7 6 6 A 1 & US 4 9 0 8 2 9 9 A 1	1-6